Environnement et Changement climatique Canada
Environment and Climate Change Canada
Canada

Procédure de stabilisation du pH pendant un essai de létalité aiguë des effluents des fabriques de pâtes et papiers chez la truite arc-en-ciel

Rapport DGST 1/RM/59
Mars 2018

PDF :
N° de cat. : En83-10/1-59-2018F-PDF
ISBN : 978-0-660-26166-9

Papier :
N° de cat. : En83-10/1-59-2018
ISBN : 978-0-660-26167-6

À moins d'avis contraire, il est interdit de reproduire le contenu de cette publication, en totalité ou en partie, à des fins de diffusion commerciale sans avoir obtenu au préalable la permission écrite de l'administrateur du droit d'auteur d'Environnement et Changement climatique Canada. Si vous souhaitez obtenir du gouvernement du Canada les droits de reproduction du contenu à des fins commerciales, veuillez demander l'affranchissement du droit d'auteur de la Couronne en communiquant avec :

Environnement et Changement climatique Canada
Centre de renseignements à la population
12e étage, édifice Fontaine
200, boulevard Sacré-Cœur
Gatineau (Québec) K1A 0H3
Téléphone : 819-938-3860
Ligne sans frais : 1-800-668-6767 (au Canada seulement)
Courriel : ec.enviroinfo.ec@canada.ca

Photo de couverture : essai de toxicité avec stabilisation du pH © Environnement et Changement climatique Canada

© Sa Majesté la Reine du chef du Canada, représentée par la Ministre de l'Environnement et du Changement climatique, 2018

Also available in English

Procédure de stabilisation du pH pendant un essai de létalité aiguë des effluents des fabriques de pâtes et papiers chez la truite arc-en-ciel

Unité de l'élaboration et de l'application des méthodes
Direction générale des sciences et de la technologie
Environnement et Changement climatique Canada
Ottawa (Ontario)

Rapport DGST 1/RM/59
Mars 2018

Commentaires des lecteurs

Prière d'adresser vos commentaires sur la teneur du présent rapport à :

Richard Scroggins, chef
Section de l'évaluation biologique
et normalisation
Direction générale des sciences et de la technologie
Environnement et Changement climatique Canada
335, chemin River
Ottawa (Ontario) K1A 0H3
Rick.Scroggins@canada.ca

Avis de révision

Le présent document a été révisé par le personnel de la Division de l'écotoxicologie et de la santé de la faune d'Environnement Canada et Changement climatique Canada. La mention d'appellations commerciales ou de produits offerts sur le marché ne constitue ni une recommandation ni une approbation quant à l'emploi de ces produits de la part d'Environnement et Changement climatique Canada. D'autres produits de valeur semblable existent.

Résumé

Le présent document expose dans le détail des techniques, des conditions et des conseils permettant la stabilisation du pH dans les échantillons d'effluents des fabriques de pâtes et papiers. Les modes opératoires décrits doivent être utilisés conjointement avec les consignes explicites données dans la méthode de référence SPE 1/RM/13 intitulée « Méthode d'essai biologique : méthode de référence pour la détermination de la létalité aiguë d'effluents chez la truite arc-en-ciel ». Cette procédure n'est pas autonome; elle est complémentaire à la section 5 (essai à concentration unique) de la méthode d'essai SPE 1/RM/13.

L'aération des échantillons d'effluents des fabriques de pâtes et papiers peut provoquer une hausse du pH en raison de la perte de CO_2, et ce changement dans le pH peut modifier la toxicité de tout ammoniac présent dans l'échantillon d'effluent. Pour parer à l'éventualité de la toxicité de l'ammoniac résiduel dans un échantillon d'effluents de fabriques de pâtes et papiers en raison de la dérive du pH, Environnement et Changement climatique Canada a instauré l'utilisation de la technique du pH-mètre régulateur afin de contrôler le pH au cours de l'essai de létalité aiguë à concentration unique chez la truite arc-en-ciel.

La stabilisation du pH a pour but de remplacer le CO_2 perdu à cause de l'aération pour maintenir le pH durant l'essai aux valeurs où il se trouvait initialement dans l'échantillon. Pour qu'on lui applique cette procédure complémentaire, l'échantillon d'effluent doit satisfaire à quatre conditions : i) il faut doser l'ammoniac total (en mg/L) dans tous les échantillons d'effluent de fabriques de pâtes et papiers soumis à un test de toxicité par la méthode SPE 1/RM/13; ii) la technique de stabilisation du pH ne doit être utilisée que lorsque la concentration d'ammoniac non ionisé présente dans l'échantillon d'effluent de 100 % n'est pas égale ou supérieure à 1,25 mg/L à 15 °C ou lorsque la concentration d'ammoniac total n'est pas égale ou supérieure à la concentration d'ammoniac total maximale (y) en mg/L déterminée à l'aide de la formule suivante et du pH initial de l'échantillon d'effluent à 15 °C : $y = 1{,}25 \times (10^{(9{,}564-pH)}+1)$; iii) la technique décrite ici pour la stabilisation du pH des effluents de fabriques de pâtes et papiers ne peut être utilisée qu'avec des échantillons de 100 % non dilués (c.-à-d. essai à concentration unique dans la section 5 de la méthode SPE 1/RM/13); et iv) tout test avec stabilisation du pH doit être exécuté simultanément avec l'essai standard sur la truite arc-en-ciel dirigé conformément à la méthode SPE 1/RM/13 (c.-à-d. où le pH n'est pas régulé).

Ce document de procédure décrit la technique du pH-mètre régulateur en tant que procédure complémentaire à la méthode SPE 1/RM/13, et comprend des instructions sur le montage de l'appareillage, les observations et mesures à effectuer ainsi que la régulation du pH durant l'essai. On expose brièvement les critères de validité de la procédure complémentaire auxquels il faut satisfaire en plus de ceux exposés dans la méthode SPE 1/RM/13.

Avant-propos

La technique du pH-mètre régulateur permettant de stabiliser le pH d'un échantillon d'effluents de fabriques de pâtes et papiers pendant un essai de létalité aiguë fonctionne comme mode opératoire complémentaire à la section 5 (essai à concentration unique) de la méthode de référence (SPE 1/RM/13) et doit être utilisée conjointement avec cette méthode de référence pour mesurer et évaluer les effets toxiques des effluents de fabriques de pâtes et papiers sur la truite arc-en-ciel. On ne peut l'utiliser que lorsque l'échantillon d'essai satisfait aux quatre conditions exposées dans le présent document; ces conditions concernent le dosage de l'ammoniac total dans tous les échantillons soumis à l'essai de toxicité, la quantité d'ammoniac non ionisé dans l'échantillon à l'étude, l'utilisation de la méthode avec la concentration de 100 % uniquement et la réalisation d'essais parallèles avec et sans stabilisation du pH.

La procédure complémentaire décrite ici expose un ensemble explicite d'instructions et de conditions à employer avec la section 5 (essai à concentration unique) de la méthode SPE 1/RM/13 et ne s'applique qu'aux effluents des fabriques de pâtes et papiers.

Les mots ou expressions définis dans la section « Terminologie » sont mis en italique lorsqu'ils paraissent pour la première fois dans le corps du texte conformément à leur définition. Les italiques feront aussi ressortir d'autres termes ou expressions.

Table des matières

Résumé ii
Avant-propos iii
Liste des figures v
Terminologie vi
Remerciements viii

Section 1
Introduction 1
1.1 Première condition – Dosage de l'ammoniac total dans un échantillon de 100 % 2
1.2 2e condition – Concentration maximale d'ammoniac 3
1.3 3e condition – Technique de stabilisation du pH au moyen d'essais à concentration unique 3
1.4 4e condition – Essai parallèle avec la méthode de référence SPE 1/RM/13 3
1.5 Vue d'ensemble de la technique de stabilisation du pH 4

Section 2
Procédure pour stabiliser le pH des effluents de fabriques de pâtes et papiers 5
2.1 Exigences générales 5
2.1.1 Observations et mesures 6
2.1.2 Exigences en matière d'aération 7
2.1.3 Exigences en matière de dosage de l'ammoniac 7
2.1.4 Critère de validité de l'essai 9
2.2 Stabilisation du pH au moyen d'un pH-mètre régulateur 9
2.2.1 Bloc détendeur et solénoïde 9
2.2.2 pH-mètre régulateur 10
2.2.3 Maîtrise de la dérive du pH 10

Section 3
Exigences en matière de rapports 15

Références 16

Liste des figures

1 Schéma d'un essai à concentration unique utilisant la technique du pH-mètre régulateur.. 11

2 Vue générale du montage employé pour l'essai à concentration unique utilisant la technique du pH-mètre régulateur 12

3 Bloc solénoïde, détendeur et robinet à pointeau pour la technique du pH-mètre régulateur 12

4 Montage pour l'essai d'exposition au moyen de la technique du pH-mètre régulateur 13

5 Exemple de pH-mètre régulateur 13

6 Conduite de CO_2 et clapet anti-retour 14

Terminologie

Les mots ou expressions définis dans cette section sont mis en italique lorsqu'ils paraissent pour la première fois dans le corps du texte conformément à leur définition. Toutes les définitions suivantes s'inscrivent dans le contexte des procédures du présent document. Elles pourraient ne pas être adaptées à d'autres contextes.

Verbes auxiliaires

L'auxiliaire *devrait (devraient)* et le conditionnel d'obligation (*il faudrait*, etc.) expriment une recommandation ou la nécessité de respecter, dans la mesure du possible, la condition ou la marche à suivre.

L'auxiliaire *doit (doivent)* et *il faut* expriment l'obligation absolue.

L'auxiliaire *peut* (peuvent) exprime l'autorisation ou la capacité d'accomplir une action.

Termes techniques

aigu, Survenant dans un bref délai (≤ 96 h dans le cas de l'essai de létalité aiguë pour la truite arc-en-ciel).

alcalinité, Capacité de l'eau de neutraliser l'acidité, exprimée en mg/L de carbonate de calcium ($CaCO_3$) (voir également APHA *et al.*, 2005).

ammoniac, L'ammoniac total [$NH_3 + NH_4$, en tant qu'azote (N)], l'ammoniac non ionisé (NH_3 en tant que N) et l'ammoniac ionisé (NH_4^+ en tant que N). Le pourcentage d'ammoniac non ionisé (NH_3) dans l'ammoniac total est déterminé par le *pH* et la température. Les formules suivantes permettent de calculer les fractions non ionisé (NH_3) et ionisé (NH_4^+). Comme $NH_3 = 1/(1 + 10^{pK - pH})$, que $NH_4^+ = 1/(1 + 10^{pH - pK})$ et que l'ammoniac total = $NH_3 + NH_4^+$, la concentration d'ammoniac non ionisé (en supposant que pK = 9,56 à 15 °C) se calcule comme suit : ammoniac non ionisé = (ammoniac total) × $[1/(1 + 10^{pK - pH})]$ (USEPA, 1999).

CL50 (concentration létale médiane), Concentration d'effluent dans l'eau que l'on estime létale pour la moitié des organismes soumis à l'essai, après 96 h d'exposition. La CL50 et ses limites de confiance à 95 % s'obtiennent par analyse statistique du taux de mortalité dans plusieurs concentrations d'essai, après une durée fixe d'exposition.

contrôle, Traitement reproduisant l'ensemble des conditions et facteurs qui pourraient influer sur les résultats d'une étude, à l'exception de la condition particulière faisant l'objet de cette étude. Dans un essai de toxicité en milieu aquatique, le contrôle doit reproduire toutes les conditions du ou des traitements d'exposition, mais ne doit pas renfermer de la substance à l'étude. Le *contrôle* sert à établir l'absence de toxicité mesurable des conditions de base de l'essai, telles que la température, la qualité de l'eau de dilution, l'état de santé des organismes d'essai ou les effets dus à leur manipulation).

dureté, Concentration des cations dans l'eau qui réagissent avec un savon à base de sodium pour précipiter en un résidu insoluble. Dans la présente méthode, la dureté est une mesure de la concentration des ions de calcium (Ca^{++}) et de magnésium (Mg^{++}) dans l'eau, exprimée en mg/L de carbonate de calcium ($CaCO_3$) (voir également APHA *et al.*, 2005).

eau de contrôle de dilution, Eau utilisée pour diluer l'échantillon d'effluent et pour l'essai de contrôle.

effluent, Tout déchet liquide (par exemple industriel ou urbain) rejeté dans l'environnement aquatique.

essai avec stabilisation du pH, Essai effectué selon la méthode SPE 1/RM/13, au cours duquel on applique une technique de stabilisation du pH à un échantillon d'effluent.

létal, Causant directement la mort.

méthode de référence, Méthode d'essai biologique spécifique pour réaliser un essai de toxicité, c'est-à-dire comportant un ensemble d'instructions et de conditions explicitées dans un document écrit. Contrairement à d'autres méthodes d'essai biologique polyvalentes (génériques) publiées par Environnement et Changement climatique Canada, la *méthode de référence* n'est fréquemment utilisée que pour répondre aux besoins d'un règlement particulier, c'est-à-dire pour vérifier si les dispositions générales de la *Loi canadienne sur les pêches* ont été enfreintes.

pH, Logarithme négatif de l'activité des ions hydrogène, en équivalents grammes par litre. Il exprime le degré d'intensité des réactions acides et alcalines sur une échelle de 0 à 14, où 7 représente la neutralité, les nombres inférieurs à 7 une acidité croissante, et les nombres supérieurs à 7 une basicité ou alcalinité croissante.

pH initial, pH mesuré à 15 ± 1 °C, sur un échantillon composite à 100 %, avant toute aération de la solution expérimentale d'essai au laboratoire.

pouvoir tampon, Capacité de l'eau à maintenir la stabilité du pH, grâce à la quantité d'ions carbonate (alcalinité) présents dans l'eau.

statique, Se dit de l'essai de toxicité pendant lequel les solutions d'essai ne sont pas renouvelées (Syn. *essai sans renouvellement*).

toxicité, Potentiel ou capacité propre d'une substance de provoquer un ou des effets nocifs chez les poissons. L'effet ou les effets peuvent être létaux ou sublétaux (ce qui signifie qu'ils sont nocifs pour les poissons, mais inférieurs au niveau entraînant directement la mort des poissons au cours d'une période d'essai de 96 heures).

Remerciements

Le présent document a été rédigé par Lesley Novak (AquaTox Testing & Consulting Inc.). En tant que responsable scientifique du projet, M^me^ Lisa Taylor, Ph. D. (gestionnaire, Unité de l'élaboration et de l'application des méthodes, Direction générale des sciences et de la technologie, Environnement et Changement climatique Canada, Ottawa, Ontario) lui a imprimé une orientation stratégique et scientifique, en formulant des observations détaillées et fournissant des directives techniques tout au long de sa réalisation. Rick Scroggins (chef, Section de l'évaluation biologique et de la normalisation, Direction générale des sciences et de la technologie, Environnement et Changement climatique Canada, Ottawa, Ontario) a fourni des directives techniques et des commentaires d'examen.

Nous voudrions remercier Linda Maddison, François Boisvert, Tanuja Mukhedkar et Matt Hamilton de la section des études de suivis des effets sur l'environnement et des produits forestiers (Gatineau, Québec) d'Environnement et Changement climatique Canada, pour leurs directives et leur soutien financier lors de la rédaction de la méthode et de la publication. Nous voudrions remercions également Robert Larocque de l'Association des produits forestiers du Canada (Ottawa, Ontario) pour ses directives et son soutien financier aux phases de recherche et de validation.

Nous aimerions souligner la contribution de Richard Chong-Kit (ministère de l'Environnement et de l'Action en matière de changement climatique de l'Ontario, Toronto, Ontario) à l'élaboration de la technique du pH-mètre régulateur (décrite pour la première fois dans la méthode SPE 1/RM/50 pour les eaux usées municipales). Nous aimerions remercier Paul Jackman (Laboratoire des essais environnementaux de l'Atlantique) ainsi que Craig Buday et Grant Schroeder (Laboratoire des essais environnementaux du Pacifique et du Yukon) pour leur examen et leurs commentaires concernant cette méthode. Nous remercions FPInnovations (Brian O'Connor, Sharon Gibbons) pour leur examen et leur commentaire concernant cette méthode, ainsi que pour les recherches supplémentaires qu'ils ont effectuées pour fournir les données nécessaires à la validation d'une technique de stabilisation du pH spécialement conçue pour une utilisation avec les effluents des fabriques de pâtes et papiers. Nous remercions également tous les laboratoires qui ont participé à une étude interlaboratoire, notamment : AquaTox Testing & Consulting Inc. (Guelph, Ontario), ALS Global Environmental (Winnipeg, Manitoba), Buchanan Environmental (Fredericton, Nouveau-Brunswick), Nautilus Environmental (Calgary, Alberta) et Pollutech Enviroquatics (Point Edward, Ontario).

Introduction

En 2000, Environnement et Changement climatique Canada a publié la deuxième édition d'une méthode d'essai biologique pour la réalisation d'essais de létalité *aiguë* chez la truite arc-en-ciel : *Méthode de référence* (MR) pour la détermination de la létalité aiguë d'*effluents* chez la truite arc-en-ciel (SPE 1/RM/13; EC, 2000 avec ses modifications successives). La méthode (révisée pour la dernière fois en 2016) a été élaborée expressément pour déterminer la létalité aiguë d'un effluent; un peu partout au Canada, les administrations fédérale, provinciales et territoriales l'ont employée à la surveillance et au contrôle des effluents industriels et d'eaux usées.

En 1992, l'exigence d'effectuer un essai de létalité aiguë chez la truite arc-en-ciel (ainsi que l'espèce *Daphnia magna*, SPE 1/RM/14) a été incluse dans le *Règlement sur les effluents des fabriques de pâtes et papiers* (REFPP). Le REFPP a introduit des normes coercitives sur la qualité des effluents pour toutes les fabriques, établies d'après les normes atteignables grâce à un traitement secondaire des effluents, notamment l'exigence pour toutes les fabriques de produire des effluents qui ne présentent pas de *létalité* aiguë pour la truite arc-en-ciel (EC, 2014). Des essais *peuvent* être dirigés en utilisant un effluent d'une fabrique de pâtes et papiers (100 %) non dilué uniquement, avec des concentrations multiples (p. ex., 100 %, 50 %) pour déterminer la *CL50*. On considère qu'un échantillon « échoue » à l'essai de létalité aiguë si on observe, chez la truite arc-en-ciel, un taux de mortalité supérieur à 50 % dans l'échantillon non dilué.

Outre l'essai réglementaire requis sur la truite arc-en-ciel en vertu de la méthode SPE 1/RM/13, les fabriques de pâtes et papier ont commencé à utiliser des méthodes de stabilisation du *pH* élaborées par Environnement et Changement climatique Canada aux fins d'utilisation avec les effluents d'eau usée (SPE 1/RM/50; EC, 2008a). Les méthodes de stabilisation du pH sont utilisées de façon ponctuelle aux fins d'essai exploratoire par l'industrie des pâtes et papiers depuis plusieurs années, en particulier depuis la publication de la méthode SPE/1/RM/50 en 2008. Parallèlement à l'utilisation continue des méthodes de stabilisation du pH des eaux usées, d'autres recherches ont été entreprises par une association canadienne de recherche industrielle, FPInnovations, afin d'effectuer les recherches nécessaires en matière de méthode et la validation interlaboratoire d'une technique de stabilisation du pH, aux fins d'utilisation particulière avec les effluents de fabriques de pâtes et papiers (FPI, 2013, 2014, 2016).

L'essai par la méthode SPE 1/RM/13 est effectué à 15 ± 1 °C au cours d'une période de 96 heures dans des conditions *statiques* (c.-à-d. pas de renouvellement de la solution d'essai). La méthode d'essai exige l'aération des solutions *de contrôle* et d'essai au débit de 6,5 ± 1 mL/min · L. Ce débit est suffisant pour maintenir la concentration d'oxygène dissous dans la solution de contrôle dans la plage de 70 à 100 % de la saturation en oxygène. Cependant, on maintient le débit d'aération au minimum, parce qu'une aération de l'échantillon d'effluent peut accélérer la variation du *pH* et l'élimination des composés volatils (ESG, 2002).

Dans certains cas, l'aération des effluents des fabriques de pâtes et papiers pendant un essai de létalité aiguë peut élever le pH en raison de l'équilibrage de la pression partielle du dioxyde de carbone (CO_2) dans l'effluent avec celle de l'atmosphère. La perte de CO_2 à cause de l'aération modifie le pouvoir tampon carbonaté de l'effluent, ce qui conduit à une hausse du pH. Dans certains échantillons d'effluent, la teneur en CO_2 peut être artificiellement élevée du fait d'une forte activité biologique importante. Toute

modification du pH de l'effluent de fabrique de pâtes et papiers pendant l'essai de létalité aiguë peut modifier le taux de mortalité s'il y a des substances sensibles au pH dans le mélange de contaminants.

L'*ammoniac*, qui pourrait être préoccupant dans l'effluent de fabrique de pâtes et papiers, serait un exemple de toxique dépendant du pH. La toxicité de l'ammoniac est attribuable à la forme libre ou non ionisée (NH_3-N) par opposition à la forme ionisée. La concentration relative d'ammoniac non ionisé augmente avec le pH et la température de l'eau. Selon le pH initial de l'effluent non dilué d'une fabrique de pâtes et papiers et l'ampleur de l'augmentation du pH pendant l'essai, les concentrations d'ammoniac non ionisé qui étaient inférieures aux concentrations létales au début de l'essai pourraient augmenter suffisamment pendant ce dernier pour provoquer une mortalité des truites arc-en-ciel avant la fin de l'essai.

Dans les systèmes de traitement biologiques des fabriques de pâtes et papiers, les bactéries utilisent l'azote (ammoniac) et le phosphore (orthophosphate) pour métaboliser les produits chimiques organiques. L'ammoniac est la forme principale de l'azote utilisé par les bactéries aux fins d'oxydation biologique. Toutefois, l'azote organique doit d'abord être converti en ammoniac avant de pouvoir être utilisé en tant qu'élément nutritif. Les bactéries requièrent un certain niveau d'azote et de phosphore pour métaboliser efficacement les composés organiques rejetés en raison de la production de pâte, et les effluents terminaux deviennent toxiques si les bactéries n'obtiennent pas la quantité appropriée d'azote (et de phosphore) pour dégrader les substances organiques (et toxiques) complexes (APFC, 2008). Ainsi, les fabriques doivent généralement ajouter de l'azote et du phosphore à leurs systèmes de traitement pour la dégradation biologique des composés organiques; toutefois, l'ajout d'azote peut entraîner la formation d'ammoniac résiduel dans l'effluent terminal (Kovacs *et al.*, 2004). Par conséquent, l'utilisation de procédures et de taux d'ajout d'éléments nutritifs appropriés est essentielle pour garantir l'existence d'une population bactérienne en santé et pour dégrader efficacement les contaminants organiques, tout en maintenant au minimum les concentrations d'éléments nutritifs résiduels dans l'effluent terminal (APFC, 2008). En outre, des augmentations des concentrations d'ammoniac pourraient également se produire lorsque les installations prennent des mesures de conservation de l'eau qui produisent des effluents plus concentrés.

Pour parer à l'éventualité de la toxicité de l'ammoniac résiduel dans un effluent de fabrique de pâtes et papiers en raison de la dérive du pH, Environnement et Changement climatique Canada a développé cette technique de stabilisation du pH normalisée (c.-à-d. une technique du pH-mètre régulateur) afin de réguler le pH au cours de l'essai de la létalité aiguë à concentration unique chez la truite arc-en-ciel. Cette technique est complémentaire à la section 5 (essai à concentration unique) de la méthode d'essai SPE 1/RM/13. Toutes les exigences d'essai par la méthode SPE 1/RM/13 doivent être respectées lorsque cette procédure complémentaire est utilisée. D'autres conseils à l'appui concernant l'utilisation de la technique de stabilisation du pH figurent dans le présent document intitulé « Conseils supplémentaires pour l'étude de la létalité aiguë des effluents des fabriques de pâtes et papiers due à l'ammoniac) (ECCC, 2018).

On peut effectuer un *essai avec stabilisation du pH* uniquement si on respecte les quatre conditions énoncées dans les sections 1.1, 1.2, 1.3 et 1.4.

1.1 Première condition – Dosage de l'ammoniac total dans un échantillon de 100 %

Dans tous les échantillons d'effluent de fabrique de pâtes et papiers soumis à un essai de toxicité par la méthode SPE 1/RM/13, il *faut* doser l'ammoniac. On peut ainsi déterminer si la stabilisation du pH convient à l'échantillon de 100 % (non dilué). Cette concentration

d'ammoniac total (prélevé dans l'échantillon de 100 % après réception au laboratoire d'essai et après ajustement à 15 °C) sert au calcul de la teneur en ammoniac non ionisé au pH initial (*pH i*) de l'effluent à 15 °C (voir la 2e condition, section 1.2).

1.2 2e condition – Concentration maximale d'ammoniac

La procédure décrite dans le présent document ne doit être utilisée que lorsque la concentration d'ammoniac non ionisé présent dans l'échantillon d'effluent de 100 % est inférieure à 1,25 mg/L à 15 °C ou que la concentration d'ammoniac total est inférieure au maximum (y), en mg/L, déterminée à l'aide de la formule ci-dessous et du pH initial de l'échantillon d'effluent à 15 °C.

$$y = 1{,}25 \times (10^{(9{,}564-pH)}+1)$$

On a fixé ces concentrations maximales de l'ammoniac pour dépister les effluents qui feraient mourir les truites arc-en-ciel, peu importe la dérive du pH observée pendant l'essai de létalité aiguë. Autrement dit, la technique de stabilisation du pH ne convient pas si la concentration d'ammoniac est déjà suffisamment élevée pour provoquer une mortalité chez la truite arc-en-ciel au début de l'essai de létalité aiguë. Si l'ammoniac non ionisé excède ce maximum, il est évident que, en raison de la piètre qualité de l'effluent, il est inutile de procéder à la stabilisation du pH (c'est-à-dire que l'ammoniac se trouve déjà à une concentration létale aiguë avant le début de l'essai). Pour obtenir de plus amples renseignements et un exposé du fondement logique, prière de consulter Environnement Canada (2008b). Comme l'« ammoniac total » = $NH_3 + NH_4^+$, il faut calculer la concentration d'ammoniac non ionisé, en mg/L, à l'aide de la formule suivante (US EPA, 1999) :

$$\text{Ammoniac non ionisé} = (\text{ammoniac total}) \times [1/(1 + 10^{pK - pH})]$$

Où :

pK = 9,56 à 15 °C;

pH est le pH initial de l'effluent à 15 °C;

L'ammoniac total est en mg/L mesuré pour la Première condition, section 1.1.

1.3 3e condition – Technique de stabilisation du pH au moyen d'essais à concentration unique

La technique de stabilisation du pH au moyen d'un pH-mètre régulateur décrite dans le présent document pour la stabilisation du pH des effluents des fabriques de pâtes et papiers ne peut être utilisée qu'avec des échantillons non dilués (100 %) et conjointement avec l'essai à concentration unique de la section 5 de la méthode SPE 1/RM/13. L'application de l'essai à concentration unique a été validée au cours d'un programme d'essai interlaboratoire (FPI, 2016).

1.4 4e condition – Essai parallèle avec la méthode de référence SPE 1/RM/13

Tout essai avec stabilisation du pH doit être effectué en parallèle avec la méthode de référence d'Environnement et Changement climatique Canada, SPE 1/RM/13 (c.-à-d. lorsque le pH n'est pas régulé). Dans le cadre de l'essai sans stabilisation du pH, l'échantillon est analysé selon la méthode SPE 1/RM/13 (essai à concentration unique ou à concentrations multiples).[1] Dans l'échantillon avec stabilisation du pH, on maintient le pH à la valeur mesurée au début de l'essai (pH i) au moyen de la technique de stabilisation au moyen du pH-mètre régulateur et de l'essai à concentration unique (c.-à-d. effluent de 100 %).

Tous les échantillons doivent être soumis à des essais parallèles afin de démontrer, de façon uniforme, la présence de toxicité due à l'ammoniac et la dérive du pH, et de confirmer

[1] Les essais à concentration unique et à concentrations multiples peuvent être utilisés dans le cadre de la méthode SPE 1/RM/13.

que d'autres toxiques sensibles au pH ne sont pas présents à des concentrations létales aiguës. Ces essais sont nécessaires pour tous les échantillons étant donné que la qualité du rejet, la concentration de l'ammoniac, le pH initial de l'échantillon et le taux de dérive du pH peuvent varier avec le temps.

Les essais avec et sans stabilisation du pH doivent être effectués au cours de la même journée. Le même type de récipient d'exposition, de volume d'exposition et de lot de poissons doit être utilisé lors de la réalisation d'essais parallèles avec et sans stabilisation du pH.

1.5 Vue d'ensemble de la technique de stabilisation du pH

Seule la technique de stabilisation au moyen du pH-mètre régulateur décrite dans le présent document peut être utilisée aux fins de stabilisation du pH au cours de l'essai de létalité aiguë des échantillons d'effluent des fabriques de pâtes et papiers chez la truite arc-en-ciel.[2] La procédure de stabilisation du pH n'annule pas et ne remplace pas la méthode d'essai existante d'Environnement Canada et Changement climatique effectuée sur la truite arc-en-ciel (SPE 1/RM/13); il s'agit plutôt d'une technique complémentaire.

L'application d'une procédure de stabilisation du pH à un essai de létalité aiguë employant la truite arc-en-ciel exige une formation. Il pourrait être nécessaire de réaliser des expériences avec les échantillons provenant de chaque installation, puisque la chimie particulière de l'eau variera d'un type d'échantillon d'effluent de fabriques de pâtes et papiers à l'autre ou même à l'intérieur d'un échantillon donné.

Pendant la réalisation des essais, il faut respecter, outre les exigences d'essai particulières pour la technique de stabilisation du pH, tous les modes opératoires et exigences énoncés dans la méthode SPE 1/RM/13. La raison d'être de la technique est de remplacer le CO_2 perdu pendant l'aération en cours d'essai afin de maintenir le pH de l'effluent à la valeur initiale de l'échantillon (*pH i*). La technique ne vise pas à ajouter plus de CO_2 qu'il ne s'en trouve déjà dans l'effluent de fabrique de pâtes et papiers. Elle ne vise pas non plus à réduire la toxicité attribuable à d'autres contaminants.

---

[2] Une étude interlaboratoire a été effectuée en 2014 et en 2015 par l'organisation de recherche industrielle, FPInnovations, afin d'évaluer l'efficacité de la technique de stabilisation au moyen du pH-mètre régulateur en utilisant des effluents terminaux issus des activités de production de pâtes chimico-thermomécaniques blanchies, kraft, thermo-mécaniques et recyclées. Cinq laboratoires sous-traitants ont participé à l'étude interlaboratoire. L'objectif principal consistait à déterminer si les effluents des fabriques de pâtes et papiers présentant une létalité aiguë (toxicité provoquée par l'ajout de concentrations létales aiguës d'ammoniac) pouvaient devenir non létaux en utilisant la technique de stabilisation au moyen du pH-mètre régulateur décrite dans la méthode SPE 1/RM/50 (EC, 2008a). Les résultats découlant de l'étude interlaboratoire ont démontré que cette technique pouvait être efficacement utilisée (c.-à-d. 28 sur 30 effluents toxiques ont été rendus non toxiques) pour prévenir la dérive du pH et réduire ou éliminer la létalité aiguë dans les effluents des fabriques de pâtes et papiers (FPI, 2016).

Procédure pour stabiliser le pH des effluents de fabriques de pâtes et papiers

Cette section expose dans le détail la stabilisation du pH à l'aide de la technique du pH-mètre régulateur en utilisant l'effluent d'une fabrique de pâtes et papiers. Dans l'essai avec stabilisation du pH, on maintient le pH de l'échantillon à la valeur mesurée au début de l'essai (pH i) au moyen de la technique décrite ci-dessous. La procédure de stabilisation du pH n'annule pas et ne remplace pas les exigences réglementaires ou la méthode d'essai de létalité aiguë en vigueur qui emploie la truite arc-en-ciel, mais elle décrit des techniques « complémentaires ». Tous les essais doivent se conformer aux exigences et aux modes opératoires exposés dans la méthode SPE 1/RM/13. Cependant, l'emploi de ces techniques de stabilisation exige une surveillance et des rapports supplémentaires (respectivement les sections 2.1 et 3).

2.1 Exigences générales

La procédure de stabilisation du pH ne s'applique que pendant l'essai à concentration unique (section 5) découlant de la méthode SPE/1/RM/13. Les données produites au cours de l'élaboration de la technique de stabilisation au moyen du pH-mètre régulateur (EC, 2008a), ainsi que pendant l'étude interlaboratoire sur les pâtes et papiers (FPI, 2016), ont indiqué que cette méthode pouvait être appliquée avec succès aux échantillons d'effluent.[3] Toutefois, avant la réalisation des essais à des fins réglementaires, certaines études préliminaires peuvent être nécessaires sur chaque échantillon d'effluents de fabriques de pâtes et papiers, puisque les caractéristiques chimiques de ce dernier peuvent varier d'une l'installation à l'autres (ou même à l'intérieur d'une même installation). Par exemple, au cours de l'étude interlaboratoire avec des effluents provenant de divers procédés de production de pâtes, des difficultés se sont présentées pour les effluents des fabriques de pâtes thermo-mécaniques où le pH initial était faible (environ 7,0) et où la dérive du pH était limitée. De même, les échantillons ou l'*eau de contrôle/de dilution* de faible *alcalinité* ou de faible *dureté* peuvent être susceptibles d'importantes dérives du pH en raison de leur *pouvoir tampon* minimal et, par conséquent, ils exigent moins de CO_2. À l'inverse, les échantillons de forte alcalinité peuvent nécessiter un surplus de CO_2.[4]

On peut éviter les difficultés posées par les eaux de contrôle/de dilution ayant un faible pouvoir tampon en injectant dans chacune des solutions d'essai et dans le contrôle uniquement la quantité de CO_2 suffisante pour maintenir le pH stable. On s'assure ainsi qu'un contrôle à faible pouvoir tampon recevra probablement moins de CO_2 qu'une solution d'essai d'effluent possédant un pouvoir tampon supérieur. On réduit ainsi la probabilité de mortalité chez les organismes de contrôle par suite de l'ajout d'une quantité excessive de CO_2, tout en atteignant l'objectif de stabilisation du pH.

Durant l'essai, il faut, pour l'aération de toutes les solutions, utiliser de l'air comprimé du laboratoire exempt d'huile, au débit régulé

[3] Elphick *et al.* (2005) ont également démontré qu'une aération avec de faibles concentrations de dioxyde de carbone était possible pour réguler la dérive du pH et la toxicité qui en découle en raison de la présence d'ammoniac non ionisé dans les échantillons d'eaux usées municipales.

[4] Kovacs *et al.* (2004) ont observé que des concentrations de CO_2 supérieures à 125 mg/L seraient suffisantes pour provoquer une mortalité chez la truite arc-en-ciel.

de 6,5 ± 1 mL/min L. Il faut préparer toutes les solutions pour les essais avant le début de l'aération. Les solutions d'essai étant prêtes, il faut les aérer toutes pendant 30 min. au débit de 6,5 ± 1 mL/min · L. Puisque l'aération des solutions d'essai influera considérablement sur le taux de dérive du pH, ce qui, à son tour, influera sur la proportion d'ammoniac présent sous la forme non ionisée (létalité aiguë); il faut faire très attention de bien réguler le débit d'air et de bien surveiller le pH pendant l'essai. De plus amples détails sont fournis aux sections 2.1.1 et 2.1.2.

Il faut commencer à stabiliser le pH quand l'aération débute. Après 30 min. d'aération, il faut doser l'oxygène dissous dans la concentration d'essai de 100 %. Si (et seulement si) le taux d'oxygène dans la solution la plus concentrée représente moins de 70 % ou plus de 100 % de la valeur de saturation de l'air, il faut poursuivre l'aération (c'est-à-dire avant l'exposition du poisson) de toutes les solutions, y compris du ou des contrôles, au débit de 6,5 ± 1 mL/min. · L. Cette période d'aération doit se terminer à la première de l'une des éventualités suivantes : après 90 min. d'aération additionnelle ou à l'atteinte de 70 % de saturation dans la solution d'essai la plus concentrée (ou de 100 %, si la sursaturation est manifeste). Immédiatement après, il faut répartir les poissons au hasard dans chaque solution d'essai, et il faut mettre en route l'essai, qu'un taux de 70 à 100 % de saturation ait été atteint ou non dans toutes les solutions d'essai.

La méthode SPE 1/RM/13 exige un diffuseur propre permettant le bullage de l'air comprimé. Pour la technique employant le pH-mètre régulateur, on recommande fortement l'emploi d'une pipette de verre pour la fourniture du CO_2 gazeux. L'emploi d'une pipette de verre assure une meilleure maîtrise de la quantité de CO_2 fourni à l'échantillon lorsque l'on met en marche le pH-mètre régulateur.

2.1.1 Observations et mesures

Outre les observations et les mesures décrites dans la méthode SPE 1/RM/13 (p. ex., la température, l'oxygène dissous, la couleur, la turbidité, l'odeur ainsi que les matières flottantes ou décantables), le laboratoire doit mesurer le pH et la teneur en ammoniac total dans chaque échantillon d'effluent. L'alcalinité de chaque échantillon d'effluent doit également être mesurée. La concentration d'ammoniac non ionisé doit être calculée d'après la formule présentée dans la section 1.2. Le seuil de détection pour l'ammoniac total devrait être de 0,05 mg/L. La précision et l'exactitude de la mesure de l'ammoniac total devraient être de ± 20 %.

On ne doit effectuer les mesures qu'après avoir mélangé à fond le contenu de tous les récipients et avoir ajusté la température à 15 ± ± 1° °C. Il faut mesurer ces variables dans l'échantillon non dilué après combinaison des sous-échantillons (p. ex. aliquotes d'un échantillon réparties entre au moins deux récipients).

Avant d'aérer les solutions d'essai, il faut calculer la concentration d'ammoniac non ionisé à partir du résultat du dosage de l'ammoniac total de l'échantillon, de la température de 15 °C et du pH initial (pH i = pH mesuré dans l'échantillon composé à 100 %, à 15 °C, avant toute aération des solutions d'essai). Il ne faut pas utiliser de technique de stabilisation du pH si la concentration d'ammoniac non ionisé dans un échantillon d'effluent égale ou dépasse 1,25 mg/L.

Il faut mesurer et consigner le pH au début de l'essai (lors du transfert des poissons dans l'effluent et dans le contrôle) dans l'échantillon de 100 % et le contrôle. En outre, on peut devoir surveiller le pH pendant les 8 premières heures de l'essai lorsque l'on utilise la procédure de stabilisation du pH. Pendant le reste de l'essai, il faut mesurer le pH à toutes les 24 h (au moins) pour faire le suivi des variations du pH et s'assurer que ce dernier respecte les critères de validité de l'essai

(section 2.1.4). Un suivi plus fréquent du pH (p. ex. deux fois par jour) peut être nécessaire si le pH initial de l'échantillon est faible (p. ex. environ 7) ou si le pouvoir tampon de l'échantillon d'effluent est faible (faible alcalinité; p. ex., 10 mg/L de $CaCO_3$), ce qui peut entraîner des changements rapides du pH ou nécessiter l'ajout d'un surplus de CO_2 pour stabiliser et maintenir le pH.

Afin de pouvoir effectuer une comparaison exhaustive des résultats, des mesures doivent être effectuées fréquemment (c.-à-d. mesures du pH toutes les 24 heures) dans le cadre des essais sans stabilisation du pH (SPE 1/RM/13) et avec stabilisation du pH (concentrations de 100 % et contrôles). En outre, si la surveillance est accrue pour l'échantillon avec stabilisation du pH (p. ex. mesures du pH deux fois par jour ou surveillance plus fréquente au cours des huit premières heures de l'essai), les mêmes mesures devraient être prises à la même fréquence dans l'essai sans stabilisation du pH.

2.1.2 Exigences en matière d'aération

Le taux d'aération peut influer sur le taux de dérivation du pH dans le cadre des essais avec et sans stabilisation du pH (SPE 1/RM/13) et, par conséquent, sur la mortalité potentielle de la truite arc-en-ciel qui se produirait en raison des augmentations de la concentration d'ammoniac non ionisé. Le contrôle du débit d'aération au cours des essais de toxicité pourrait être ce qui fait la différence entre un effluent présentant une létalité aiguë et un effluent non létal (FPI, 2016). Toutefois, l'impact de la variabilité dans le débit d'aération serait déterminé au cours des mesures quotidiennes du pH dans les solutions d'essai avec et sans stabilisation du pH (voir la section 2.1.1).

Dans la plupart des cas, les débimètres d'air seront étalonnés au préalable par le fournisseur ou le fabricant. Les débimètres d'air utilisés dans les essais avec et sans stabilisation du pH doivent être vérifiés conformément aux techniques et aux pratiques reconnues de l'industrie (c.-à-d. déplacement direct) pour le taux de diffusion de l'air en laboratoire. Les débimètres d'air doivent faire l'objet d'une inspection visuelle préalablement à l'utilisation et tous les jours pendant l'utilisation. Si, pour une raison quelconque, on pense que les taux d'aération ne respectent pas la plage requise dans tout récipient d'essai, ils doivent être immédiatement vérifiés et ajustés, au besoin.[5]

2.1.3 Exigences en matière de dosage de l'ammoniac

Dans tous les échantillons d'effluent de fabrique de pâtes et papiers soumis à un essai de toxicité, il faut doser l'ammoniac (en mg/L). Les échantillons pour le dosage de l'ammoniac total doivent être prélevés à partir de l'échantillon d'effluent de 100 % après réception au laboratoire d'essai et après ajustement à 15 °C.

Dans les systèmes de traitement biologique, des éléments nutritifs (incluant l'ammoniac) rejetés en raison d'une dégradation anaérobie de boue ou de solides déposés sont appelés réaction benthique (APFC, 2008). Si cela se produit, il est possible que de l'ammoniac soit rejeté pendant un essai de toxicité, ce qui entraîne une augmentation graduelle de l'ammoniac total au cours d'une exposition de 96 heures. Cette augmentation peut également se produire pendant le transport ou le maintien de l'échantillon préalablement à l'essai.
Les éléments nutritifs peuvent aussi être consommés par des bactéries (ce qui entraîne une nette diminution de l'ammoniac dans les échantillons d'effluent de fabrique de pâtes et papiers soumis aux fins d'essai toxicité). Pour ces raisons, l'ammoniac total (dans des échantillons de 100 %) doit également être dosé à la fin de l'essai (96 h), ou à tout moment pendant l'essai lorsqu'une mortalité supérieure à 50 % est observée. De plus, afin de pouvoir effectuer une comparaison exhaustive des résultats, des mesures de l'ammoniac total doivent être effectuées simultanément dans

[5] Au cours de l'étude interlaboratoire, des variations dans les débits d'aération quotidienne ont été observées et, pour cette raison, ces débits doivent être étroitement surveillés durant les expositions sur 96 heures.

le cadre des essais sans stabilisation (SPE 1/RM/13) et avec stabilisation du pH (concentrations d'essai de 100 %). Autrement dit, si une mortalité de 60 % ou plus est observée à tout moment au cours d'un essai, un échantillon destiné à doser l'ammoniac total doit être prélevé et analysé à partir des échantillons avec et sans stabilisation du pH (et les calculs de l'ammoniac non ionisé doivent être inclus).

Des techniques uniformes de collecte, d'entreposage, de conservation et d'analyse des échantillons doivent être utilisées pour tous les échantillons prélevés et analysés en vue de déterminer l'ammoniac total. Diverses méthodes analytiques normalisées et éprouvées sont disponibles aux fins d'analyse de l'ammoniac total dans les échantillons d'effluent (p. ex. titrimétrie, électrode à ammoniac, méthodes colorimétriques). La méthode analytique choisie pour doser l'ammoniac doit tenir compte de la concentration prévue/anticipée de l'ammoniac total dans chaque échantillon, ainsi que de l'existence d'interférences potentielles. Toutefois, il est possible que les méthodes ne soient pas toutes adaptées pour être utilisées avec les échantillons d'effluent d'une fabrique de pâtes et papiers. On observe en particulier deux facteurs qui influent sur le choix de la méthode la plus appropriée : concentration de l'ammoniac et présence d'interférences (APHA *et al.*, 2005). En fonction de la méthode analytique choisie, les interférences peuvent comprendre divers produits chimiques (p. ex. chlore, amines, urée, entre autres) ainsi que la couleur. Dans le dernier cas, une étude réalisée par FPInnovations a démontré que l'utilisation par les laboratoires d'une technique colorimétrique aux fins d'analyse de l'ammoniac dans les échantillons d'effluent d'une fabrique de pâtes et papiers, a entraîné une sous-estimation des concentrations de l'ammoniac total, mais que ce problème pouvait être réglé en utilisant une électrode à ammoniac (FPInnovations, 2014). Des interférences, y compris celles provenant des échantillons colorés ou troubles, pourraient également être réduites par dilution de l'échantillon ou prétraitement à l'aide d'une technique de distillation (USEPA, 1993).[6]

Les conditions d'entreposage et de conservation doivent aussi être bien prises en compte lors du prélèvement des échantillons aux fins d'analyse de l'ammoniac total. Selon APHA *et al.* (2005), les résultats les plus fiables sont obtenus dans les échantillons frais qui peuvent être réfrigérés (4 °C) sans être acidifiés, tant que des analyses sont effectuées dans les 24 heures qui suivent le prélèvement. On peut également conserver un échantillon (jusqu'à 28 jours) grâce à une technique d'acidification à un pH 2 en utilisant du H_2SO_4 (l'échantillon doit être neutralisé tout juste avant l'analyse) ou en le congelant (sans être acidifié, à une température de -20 °C). Cependant, APHA *et al.* (2005) fournissent également des consignes de prudence qui pourraient s'appliquer à certains types d'effluents de fabrique de pâtes et papiers, car [traduction] « bien que la technique d'acidification convienne à certains types d'échantillons, elle produit des interférences lorsque de l'ammoniac échangeable est présent dans des matières solides non filtrées ».

---

[6] L'étude interlaboratoire avec stabilisation du pH dans les échantillons d'effluent de fabrique de pâtes et papiers n'a pas été conçue pour valider diverses méthodes d'analyse de l'ammoniac. Toutefois, une variabilité dans les résultats de l'ammoniac total a été observée parmi les laboratoires participants. Les raisons de la variabilité sont inconnues ou n'ont pas été évaluées, car chaque laboratoire a utilisé diverses méthodes de manipulation, procédures analytiques et conditions d'entreposage des échantillons, etc. De plus, l'ammoniac peut être produit ou consommé par des bactéries présentes dans les échantillons d'effluent de fabrique de pâtes et papiers, ce qui contribue également à la variabilité dans les résultats liés à l'ammoniac. Ces facteurs n'ont pas été évalués au cours de l'étude interlaboratoire (FPI, 2016).

2.1.4 Critère de validité de l'essai

L'essai n'est pas considéré comme valide si l'une des éventualités suivantes se présente :

i) le pH moyen de la solution d'essai de l'effluent à 100 % dont on a stabilisé le pH s'écarte de ± 0,2 unité par rapport au pH initial;

ii) le pH instantané dans la solution d'essai de l'effluent à 100 % dont on a stabilisé le pH s'écarte de plus de ± 0,3 unité par rapport au pH initial;

iii) plus de 10 % des poissons (données combinées si on utilise des répétitions) dans le contrôle dont on a stabilisé le pH meurent ou manifestent un comportement atypique ou stressé.

2.2 Stabilisation du pH au moyen d'un pH-mètre régulateur

La technique de stabilisation du pH au moyen d'un pH-mètre régulateur utilise du CO_2 pur (ou un mélange de gaz constitué à 15 % de CO_2, à 21 % de O_2 et à 64 % de N_2) avec des conduites séparées pour l'apport d'air du laboratoire. Si le pH s'élève au-dessus de la valeur de consigne, le régulateur entre en action, et du CO_2 est ajouté pour abaisser le pH. Une fois le pH revenu à la limite acceptable, l'injection de CO_2 s'arrête automatiquement.

Outre l'équipement et les installations ordinairement exigés pour la réalisation de la méthode SPE 1/RM/13, on a besoin, pour l'application de cette technique de stabilisation du pH, du matériel et de l'équipement suivants :

- solénoïdes (un pour chaque concentration d'exposition) pour réguler le débit de CO_2;
- régulateur de pression du CO_2 et mécanisme du pointeau;
- bouteille de gaz comprimé certifiée contenant 100 % de CO_2 provenant d'un fournisseur homologué de gaz comprimé (p. ex. Praxair); veuillez noter qu'on peut également employer le mélange de gaz (15 % de CO_2, 21 % de O_2 et 64 % de N_2) pour le régulateur de pH [p. ex., American Marine Inc. (n° de cat. CRT4) ou un équivalent, disponible auprès de Fish Farm Supply, à Elmira, en Ontario];
- pipettes en verre (1 mL);
- clapets anti-retour (p. ex. disponibles auprès de Hagen®);
- divers raccords; p. ex. [tuyau de fer noir de 0,5 po (1,25 cm) (raccords pour gaz naturel); raccords à 90 de 0,5 po; mamelons de 0,5 po sur 2,5 po (6,35 cm); tube flexible en Tygon® d'un diamètre intérieur de 1/8 po (0,32 cm), servant de liaison avec les pipettes; mamelons de 0,5 po sur 6 po (15,2 cm)]

Nous recommandons fortement l'emploi d'une pipette de verre pour la fourniture du gaz CO_2, car elle assure une meilleure maîtrise de la quantité de CO_2 fourni à l'échantillon lors de la mise en marche du pH-mètre régulateur. Les figures 1 à 6 sont constituées de diagrammes et de photos montrant le montage utilisé pour l'application de la technique du pH-mètre régulateur.

2.2.1 Bloc détendeur et solénoïde

Chaque détendeur est relié au bloc de mesure (claviature) (figure 3). Le détendeur de CO_2 est relié à une bouteille de CO_2. Ne jamais huiler ni graisser le détendeur ou les raccords de la bouteille, ce qui pourrait contaminer le mélange de gaz purs ou causer un risque d'incendie.

La claviature est reliée au détendeur de la bouteille de CO_2 par un tube haute pression (0,25 po [0,64 cm] de diamètre extérieur) de polypropylène. Tous les robinets à pointeau des solénoïdes doivent être en position hors tension (ou bien, les régulateurs et les solénoïdes peuvent être éteints). Le chapeau hexagonal autobloquant du détendeur du bloc à solénoïde est retiré pour montrer la vis de réglage (on pourra avoir besoin d'une clé hexagonale ou d'une clé Allen), et on tourne la vis dans le sens antihoraire jusqu'à ce qu'elle n'oppose plus de résistance.

On ouvre le robinet de la bouteille de CO_2 et on règle la pression à environ 40 lb/po$_2$. On ajuste la pression de travail sur le solénoïde (à l'aide de la clé hexagonale ou de la clé Allen) à environ 20 lb/po$_2$. On devrait vérifier l'étanchéité des joints au moyen de détersif à vaisselle dilué (p. ex. si l'on utilise un détecteur de fuites liquides, la formation de bulles indique qu'il peut y avoir des fuites) et, le cas échéant, on devrait revérifier le montage et l'étanchéifier.

On fixe une longueur convenable de conduite à air en silicone (diamètre extérieur de 0,25 po) au robinet à pointeau et on fixe l'autre bout au clapet anti-retour de la pipette.

2.2.2 pH-mètre régulateur

Il faut étalonner le pH-mètre régulateur au début de l'essai et le vérifier chaque jour par la suite, à l'aide d'étalons de pH certifiés (voir la figure 5). Si le pH-mètre régulateur et la sonde connexe sont utilisés pour consigner et enregistrer le pH dans l'essai avec stabilisation du pH, les lectures du pH doivent être vérifiées à l'aide d'un pH-mètre ou d'une sonde utilisés au cours de l'essai sans stabilisation du pH.[7] Cela permet de s'assurer que les lectures du pH issues de l'essai avec stabilisation du pH peuvent être comparées à celles de l'essai sans stabilisation du pH (p. ex., les deux essais auront le même pH au début de l'essai). Il faut fixer avant le début de l'essai la tolérance du pH-mètre régulateur (c.-à-d., la sensibilité du réglage du pH) (en général ± 0,1 unité de pH, ± 0,2 unité de pH au maximum). Pendant l'étalonnage, il faut retirer de la solution d'exposition les tubes à CO_2. Il faut étalonner rapidement l'appareil de mesure pour prévenir une variation du pH. Les consignes d'étalonnage et d'entretien devraient être fournies par le fabricant et elles devraient être étudiées avant le début de l'essai.

On place la sonde de pH du pH-mètre régulateur dans une seule solution d'essai pour la durée de l'essai (on peut temporairement retirer la sonde pour les besoins de l'étalonnage). On devrait fixer la sonde à 3-5 cm sous la surface de la solution d'essai. La pipette d'amenée du CO_2 devrait être située directement sous la sonde et attachée au conducteur de la sonde. Il importe de le faire pour maîtriser le pH avec précision. Un clapet anti-retour à ressort (acier inoxydable) empêche un éventuel retour en arrière de liquide dans la conduite de CO_2 (figure 6). On devrait utiliser des sondes de pH durables, afin de réduire le risque de fuite de la solution de remplissage pour électrode (p. ex. chlorure de potassium) vers la solution d'exposition. En cas de fuite d'une sonde, l'échantillon est compromis et l'essai doit être arrêté.

2.2.3 Maîtrise de la dérive du pH

La stabilisation du pH de l'effluent commence dès le début de l'aération, pendant 30 minutes, à 6,5 ± 1 mL/min · L, avant l'introduction des poissons (voir la section 2.1.2). Au début de l'aération, on ouvre le robinet principal de la bouteille de CO_2 à environ 40 lb/po$_2$. Le manomètre du détenteur du solénoïde devrait indiquer environ 20 lb/po$_2$.

Les débits d'aération avec l'air de laboratoire doivent se maintenir à 6,5 ± 1 mL/min · L durant l'essai, à toutes les concentrations d'exposition, y compris la contrôle (suivant la méthode SPE 1/RM/13). Chaque enceinte expérimentale est aérée par l'entremise d'un diffuseur, au débit de 6,5 ± 1 mL/min. · L. L'ajout de CO_2 augmentera légèrement le débit d'aération chaque fois que le régulateur de pH entre en action puis s'arrête afin de maintenir le pH moyen dans la solution d'essai à 100 % à ± 0,2 unité de pH et le pH instantané à ± 0,3 unité de pH du pH initial. L'augmentation du débit d'aération est considérée comme insignifiante, puisqu'elle ne survient que périodiquement, pour neutraliser l'augmentation du pH, et qu'elle devrait se maintenir dans des limites acceptables.

---

[7] Certains laboratoires ont observé une diminution du rendement (avec l'âge) des sondes fournies avec le pH-mètre régulateur. (G. Schroeder, Laboratoire des essais environnementaux du Pacifique et du Yukon; communication personnelle, 2017).

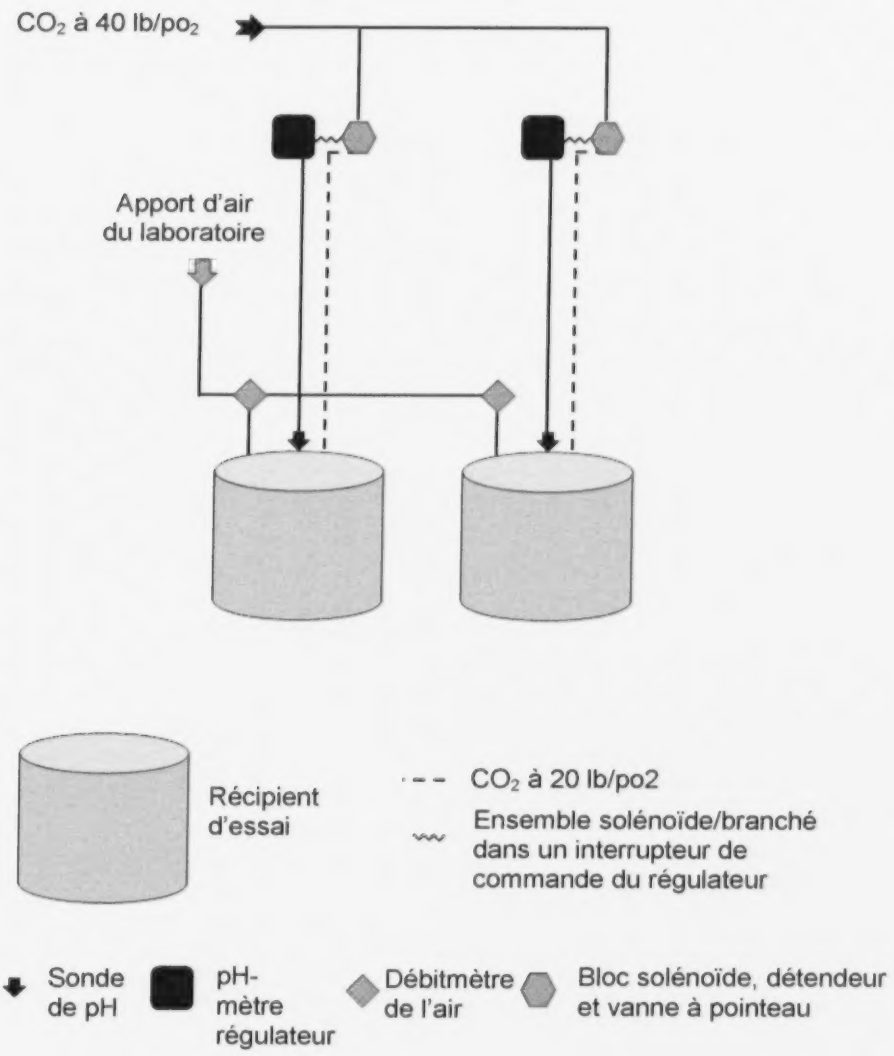

Figure 1 **Schéma d'un essai à concentration unique utilisant la technique du pH-mètre régulateur**

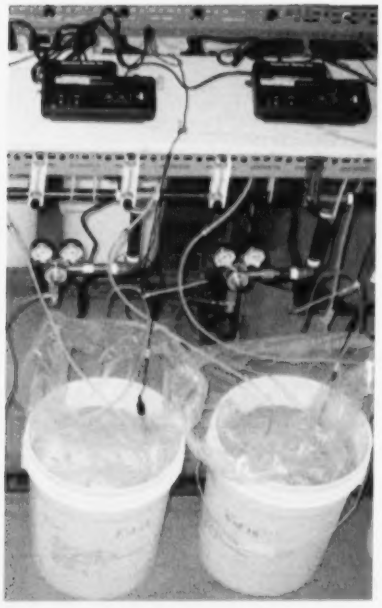

Figure 2 **Vue générale du montage employé pour l'essai à concentration unique utilisant la technique du pH-mètre régulateur**

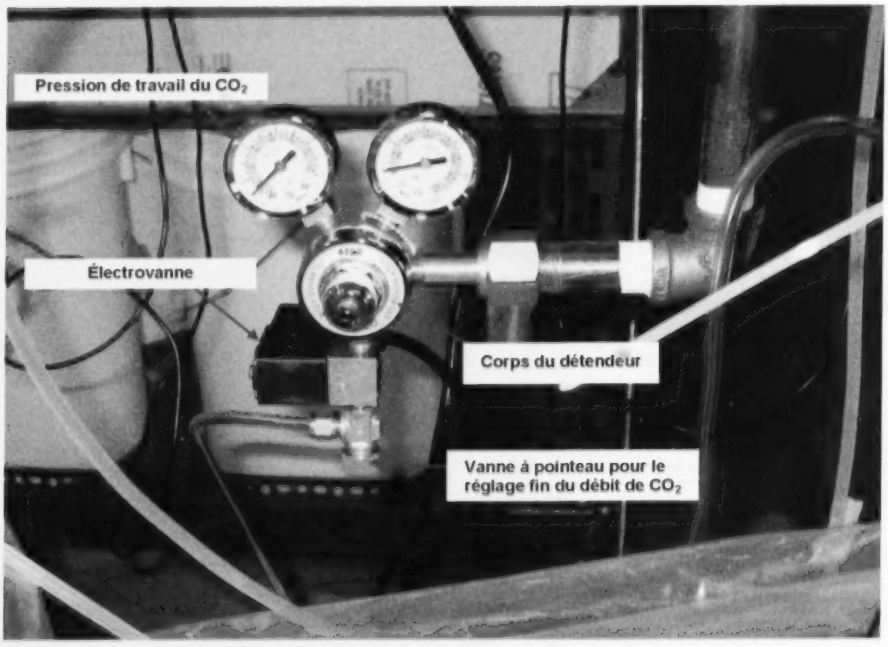

Figure 3 **Bloc solénoïde, détendeur et robinet à pointeau pour la technique du pH-mètre régulateur**

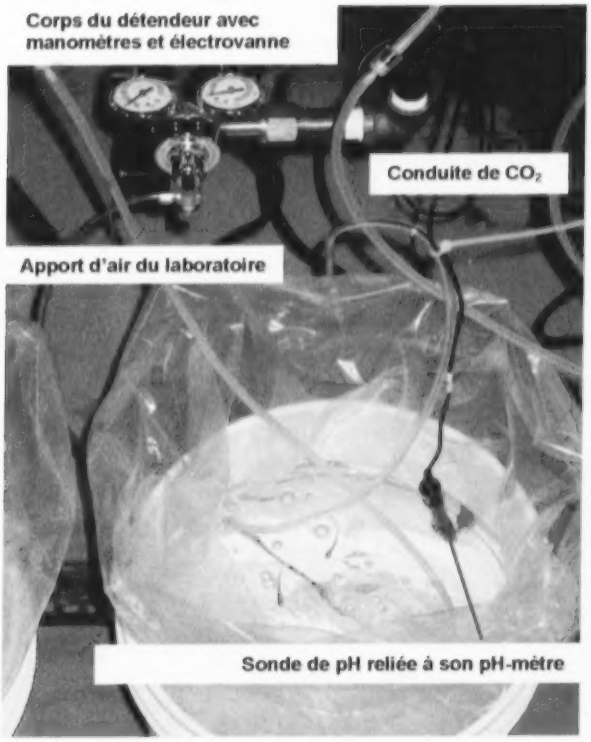

Figure 4 **Montage pour l'essai d'exposition au moyen de la technique du pH-mètre régulateur**

Figure 5 **Exemple de pH-mètre régulateur**

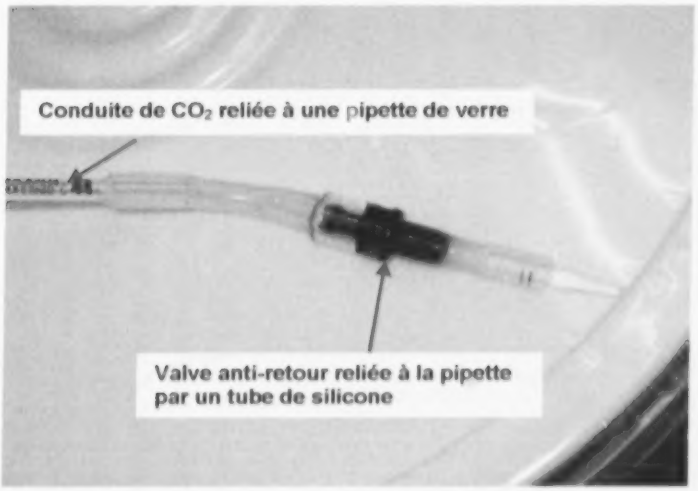

Figure 6 Conduite de CO_2 et clapet anti-retour

La mesure fréquente du pH et les corrections appropriées du débit de CO_2 sont cruciales pour la stabilisation du pH, notamment au cours des quelques premières heures de l'essai. Il faut surveiller étroitement la valeur du pH affichée par les pH-mètres régulateurs afin d'assurer le bon fonctionnement du solénoïde. Il importe que le régulateur se mette en marche et s'arrête pour réguler le débit de CO_2. Si le cycle de marche/arrêt ne survient pas en deux à cinq minutes de fonctionnement et que le solénoïde reste ouvert (sur tension), on devrait graduellement augmenter le débit de CO_2 au moyen du robinet à pointeau jusqu'à l'obtention de la valeur requise de pH et à la fermeture du solénoïde.

Il faut mesurer et consigner le pH immédiatement avant toute aération (pH i), à t = 0 h (au début de l'essai, à l'introduction des poissons) puis (au minimum) à 24, 48, 72 et 96 h, dans le contrôle et à toutes les concentrations d'exposition. On obtiendra ainsi les données montrant que le pH a été maîtrisé durant tout l'essai. Il faut également mesurer et consigner le pH chaque fois que l'on ajuste manuellement le débit de CO_2 ou s'il y a un changement dans la valeur de réglage sur le pH-mètre régulateur. Après un ajustement, la mesure du pH doit avoir lieu dans les 30 min. ou moins qui suivent, pour s'assurer du maintien du pH.

Afin de pouvoir effectuer une comparaison exhaustive des résultats, des mesures doivent être effectuées fréquemment (c.-à-d. mesures du pH toutes les 24 heures) dans le cadre des essais sans stabilisation du pH (SPE 1/RM/13) et avec stabilisation du pH (contrôles et échantillons de 100 %). En outre, si la surveillance est accrue pour l'échantillon avec stabilisation du pH (p. ex. mesures du pH deux fois par jour ou surveillance plus fréquente au cours des huit premières heures de l'essai), les mêmes mesures devraient être prises à la même fréquence dans l'essai sans stabilisation du pH (SPE 1/RM/13).

Une inspection visuelle au moins quotidienne doit être faite pour s'assurer du bon fonctionnement des pH-mètres régulateurs et des conduites d'air.

Exigences en matière de rapports

Outre les exigences en matière de rapports exposées dans la *Méthode de référence pour la détermination de la létalité aiguë d'effluents chez la truite arc-en-ciel* (méthode SPE 1/RM/13), il faut communiquer les éléments supplémentaires suivants lorsque l'on effectue un essai avec stabilisation du pH d'un effluent de fabrique de pâtes et papiers, c'est-à-dire :

- pourcentage du mélange de CO_2 ou de CO_2 utilisé durant l'essai;
- concentrations mesurées des paramètres suivants dans l'échantillon d'effluent de 100 %, après obtention d'un échantillon composite bien mélangé et dont la température est de 15 ± 1 °C — pH i (pH i = pH mesuré dans l'échantillon composite de 100 %, à 15 °C, avant toute aération des solutions d'essai), ammoniac total et alcalinité (si mesurée);
- confirmation que les débimètres d'air ont été vérifiés et inspectés visuellement avant d'être utilisés, et chaque jour lorsqu'ils sont utilisés; si l'on pense que les taux d'aération ne respectent pas la plage autorisée, il est nécessaire de confirmer que les taux d'aération ont été vérifiés et ajustés;
- la concentration calculée d'ammoniac non ionisé, fondée sur la mesure de l'ammoniac total, à la température de 15 °C et au pH initial (pH i) de l'échantillon d'effluent de 100 %;
- mesures du pH prises à un minimum de t = 0 h (début de l'essai, à l'introduction des poissons) et à 24, 48, 72 et 96 h dans le contrôle et la concentration de 100 %;
- toute mesure de pH supplémentaire et le temps (ou le moment) où la mesure est prise;
- ammoniac total (dans des échantillons de 100 %) mesuré à la fin de l'essai (96 h), ou à tout moment pendant l'essai lorsqu'une mortalité supérieure à 50 % est observée;
- concentrations d'ammoniac non ionisé calculées correspondant à toutes les mesures du pH et de l'ammoniac total;
- mesures du pH et de l'ammoniac total qui coïncident dans l'essai parallèle SPE 1/RM/13;
- pour les mesures de l'ammoniac total, description des techniques de collecte, de stockage et de conversation des échantillons, de la méthode d'analyse et de la limite de détection (avec précision à consigner dans le dossier);
- pH moyen fondé sur les lectures dans l'effluent de 100 % mesurées pendant l'essai.

Références

[APHA, AWWA, WEF] American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st ed., Washington (DC).

[EC] Environnement Canada. 2000. Méthode d'essai biologique : méthode de référence pour la détermination de la létalité aiguë d'effluents chez la truite arc-en-ciel. Service de la protection de l'environnement. Ottawa (Ont.), rapport SPE 1/RM/13, 2e éd., décembre 2000 (avec les modifications de mai 2007 et février 2016), 36 p.

EC. 2008a. Procédure de stabilisation du pH pendant un essai de létalité aiguë d'un effluent d'eau usée chez la truite arc-en-ciel. Ottawa, (Ont.), rapport SPE 1/RM/50. 22 p.

EC. 2008b. Renseignements de base et conseils supplémentaires pour la létalité aiguë d'un effluent d'eau usée pour la truite arc-en-ciel. Ottawa (Ont.) : Section de l'élaboration et de l'application des méthodes.

EC. 2014. Sixième évaluation nationale des données des études de suivi des effets sur l'environnement des fabriques de pâtes et papiers visées par le Règlement sur les effluents des fabriques de pâtes et papiers. 31 p.

[ECCC] Environnement et Changement climatique Canada. 2018. Conseils supplémentaires pour l'étude de la létalité aiguë des effluents des fabriques de pâtes et papiers due à l'ammoniac. 12 p.

Elphick J.R., Bailey H.C., Hindle A., Bertold S.E. 2005. Aeration with Carbon Dioxide-Supplemented Air as a Method to Control pH Drift in Toxicity Tests with Effluents from Wastewater Treatment Plants. Environmental Toxicology and Chemistry, 24:2222-2225.

[ESG] ESG International Inc. 2002. Guidance Document for Acute Lethality Testing of Metal Mining Wastewaters. Préparé pour le réseau Toxicological Investigations of Mining Effluents (TIME).

[APFC] Association des produits forestiers du Canada. 2008. Meilleures pratiques de gestion dans l'utilisation des nutriments pour le traitement des effluents. 43 p.

[FPI] FPInnovations. 2013. Validation of Environment Canada's pH Stabilization Procedure (EPS 1/RM/50) for Pulp and Paper Mill Effluents – Phase 1: Ability of pH-controller technique to stabilize the pH of pulp and paper mill effluents during toxicity testing. 6 p.

FPI. 2014. Validation of Environment Canada's pH Stabilization Procedure (EPS 1/RM/50) for Pulp and Paper Mill Effluents – Phase 2: Effluent Ammonia Spiking and pH Stabilization Testing. 14 p.

FPI. 2016. Validation of pH Stabilization Procedure for Pulp and Paper Mill Effluents – Phase 3: Round Robin Testing of Ammonia-Spiked Effluents. 32 p.

Kovacs T., Gibbons S., O'Connor B., Martel P., Paice M., Naish V., Voss R. 2004. Summary of Case Studies Investigating the Causes of Pulp and Paper Mill Effluent Regulatory Toxicity. Water Quality Research Journal of Canada, 19:93-102.

[USEPA] Environmental Protection Agency des États-Unis. 1993. Method 350.1: Determination of Ammonia Nitrogen by Semi-Automated Colorimetry. Revision 2.0. 15 p.

USEPA. 1999. Update of Ambient Water Quality Criteria for Ammonia. Washington (D.C.), Report EPA-822-R-99/01